

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-138109
(P2002-138109A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 8/42		C 0 8 F 8/42	4 J 0 0 2
	8/12		4 J 0 3 8
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	4 J 1 0 0
	5/057		
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	Λ
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 79 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-226017(P2001-226017)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成13年7月26日 (2001.7.26)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(31) 優先権主張番号	特願2000-229459(P2000-229459)	(72) 発明者	尾下 竜也 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
(32) 優先日	平成12年7月28日 (2000.7.28)		クラレ内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	上原 剛毅 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
			クラレ内
		(72) 発明者	千田 展久 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
			クラレ内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ビニルアルコール系重合体組成物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ガスバリア性、特に高温下でのガスバリア性に優れるビニルアルコール系重合体組成物の製造方法、並びにコーティング剤、積層体を提供する。

【解決手段】 カルボン酸ビニル系重合体を含有する溶液に金属アルコキシド (I) 及び/又は金属アルコキシド (I) から誘導されるオリゴマー (I) を添加してなる反応系中において、該カルボン酸ビニル系重合体の付ん化反応と、金属アルコキシド (I) 及び/又は金属アルコキシド (I) から誘導されるオリゴマー (I) が含有する少なくとも一部の官能基が関与する反応とを同時に行うことにより、ビニルアルコール系重合体組成物 (I) を製造し、該ビニルアルコール系重合体組成物 (I) の溶液に、金属アルコキシド (II) 及び/又は金属アルコキシド (II) から誘導されるオリゴマー (II) を添加し、その溶液から溶媒を除去することとを特徴とするビニルアルコール系重合体組成物 (II) の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボン酸ビニル系重合体を含有する溶液に金属アルコキシド (I) 及び/又は金属アルコキシド (I) から誘導されるオリゴマー (I) を添加してなる反応系において、該カルボン酸ビニル系重合体のけん化反応と、金属アルコキシド (I) 及び/又はオリゴマー (I) が含有する少なくとも一部の官能基が関与する反応とを同時に行うことにより、ビニルアルコール系重合体組成物 (I) を製造する第一工程と、第一工程で得られたビニルアルコール系重合体組成物 (I) を含有する溶液 (A) を調整し、その溶液 (A) に金属アルコキシド (II) 及び/又は金属アルコキシド (II) から誘導されるオリゴマー (II)、あるいは金属アルコキシド (II) 及び/又は金属アルコキシド (II) から誘導されるオリゴマー (II) を含有する溶液 (B) を添加して中間生成物である溶液 (C) を調整し、その溶液 (C) から溶媒を除去することにより、ビニルアルコール系重合体組成物 (II) を製造する第二工程とを含むことを特徴とするビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項2】 第一工程におけるカルボン酸ビニル系重合体のけん化反応と金属アルコキシド (I) 及び/又はオリゴマー (I) が含有する少なくとも一部の官能基が関与する反応とを同時に行うに際して、反応系内に存在する水の量が、300～200000ppmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項3】 溶液 (C) のpHが8.0以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項4】 オリゴマー (II) が、金属アルコキシド (II)、酸媒媒及び水を含む反応系から誘導されるオリゴマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項5】 カルボン酸ビニル系重合体を構成するカルボン酸ビニル単量体単位100モルに対し、金属アルコキシド (I) 及び/又は金属アルコキシド (I) から誘導されるオリゴマー (I) に含まれる金属原子 (I) が0.01～75モルであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項6】 ビニルアルコール系重合体組成物 (II) に含まれる有機成分を熱分解除去した後の重量が、ビニルアルコール系重合体組成物 (II) の10～70重量%であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項7】 金属アルコキシド (I) 及び/又は金属アルコキシド (I) から誘導されるオリゴマー (I) に含まれる金属原子 (I) と、金属アルコキシド (II) 及び/又は金属アルコキシド (II) から誘導されるオリゴ

マー (II) に含まれる金属原子 (II) とのモル比が0.01～18000であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項8】 カルボン酸ビニル系重合体がエチレン-カルボン酸ビニル共重合体であり、該共重合体中のエチレン単位の含有率が全単量体単位の0.5～80モル%であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項9】 カルボン酸ビニル系重合体の重合度が500～1000であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項10】 ビニルアルコール系重合体組成物 (I) を製造する第一工程において、カルボン酸ビニル系重合体のけん化反応と、金属アルコキシド (I) 及び/又はオリゴマー (I) が含有する少なくとも一部の官能基が関与する反応とを、水酸化アルカリ金属及び/又は水酸化アルカリ土類金属の存在下で同時に、かつビニルアルコール系重合体組成物 (I) に含まれるカルボン酸基が、ビニルアルコール系重合体組成物 (I) の乾燥重量に対して5重量%以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項11】 溶液 (C) に層状粘土化合物を添加することを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項12】 溶液 (C) に架橋剤を添加することを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載のビニルアルコール系重合体組成物の製造方法。

【請求項13】 請求項1に記載の中間生成物である溶液 (C) からなるコーティング剤。

【請求項14】 請求項1～12のいずれか一項に記載の製造法で得られたビニルアルコール系重合体組成物 (II) からなる層を有する積層体。

【請求項15】 請求項1～12のいずれか一項に記載の製造法で得られたビニルアルコール系重合体組成物 (II) からなるガスバリア材。

【請求項16】 ポリエステル/ビニルアルコール系重合体組成物 (II)、ポリアミド/ビニルアルコール系重合体組成物 (II)、及びポリオレフィン/ビニルアルコール系重合体組成物 (II) から選ばれた1種以上の層構成を含む請求項14に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性、特に高湿度下でのガスバリア性に優れたビニルアルコール系重合体組成物を、製造工程における安定性に優れて工業的に有利に製造することのできる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】食品や様々な物品を包装するための包装材料には、ガスバリア性、特に酸素バリア性が要求されることが多い。これは、酸素等により包装内容物が酸化劣化する等の影響を防ぐためである。特に食品の包装にあては、酸素が存在することにより微生物が繁殖し、内容物が腐敗するといった問題がある。このため、従来の包装材料では、酸素の透過を防ぐガスバリア層を設け、酸素等の透過を防止している。

【0003】このガスバリア層の一種としては、金属箔や金属ないし金属化合物の蒸着層が挙げられ、一般的には、アルミニウム箔やアルミニウム蒸着層等が使用されている。しかしながら、これらの金属類を用いる場合には、包装内容物が見えないこと、廃棄性に劣ること等の欠点がある。

【0004】ガスバリア層として、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等の、ガスバリア性に優れたビニルアルコール系重合体が用いられることもある。これらのビニルアルコール系重合体は透明であり、廃棄面での問題も少ないという利点があるため、用途範囲が広まりつつある。

【0005】ところが、上記ビニルアルコール系重合体は、分子中の水酸基同士が水素結合することにより結晶化してガスバリア性を発揮するものであることから、乾燥した状態では高いガスバリア性を示すものの、雰囲気の水蒸気等により吸湿した状態では、上記水素結合が壊れ、ガスバリア性が低下する傾向があることが知られている。従って、ポリビニルアルコール等のビニルアルコール系重合体では、高度なガスバリア性を高温湿度下においても発揮させることは難しい。

【0006】ビニルアルコール系重合体の吸湿性を低下させる方法の一つとしては、エチレン-ビニルアルコール共重合体のように、エチレン等のオレフィン成分を共重合させる方法が挙げられるが、この種の共重合はビニルアルコール単位の含有率の低下を伴うため、本来のガスバリア性能が損なわれる傾向がある。従って、この方法では、乾燥条件下及び高温条件下の両方で高度に優れたガスバリア性を発揮し得るビニルアルコール系重合体を得ることはできない。

【0007】近年、いわゆるゾル-ゲル法を利用して、有機重合体存在下でシリコンアルコキシド等の金属アルコキシドを重縮合することにより、有機重合体中に金属酸化物が比較的に分散している有機/無機複合体を調整することが提案されている。例えば、特許第2446940号公報及び特許第2880654号公報では、改善された耐水性を有するビニルアルコール系重合体系材料を得る目的で、ポリビニルアルコール及び/又はエチレン-ビニルアルコール共重合体とシランカップリング剤の存在下でテトラエトキシシランの加水分解、重縮合反応を行って得られる組成物が開示されている。また、特開9-278968号公報では、ビニルアルコ

ール系重合体をトリエトキシクロシラン等の反応性シラン化合物で変性したシリル変性ビニルアルコール系重合体の存在下でテトラエトキシシランの加水分解、重縮合反応を行って得られる組成物が開示されており、特開10-15155号公報では、重合性シラン化合物（ビニルトリメトキシシラン等）とカルボン酸ビニル系化合物（酢酸ビニル等）との共重合反応体を塩酸でけん化して得られるシリル変性ビニルアルコール系重合体組成物が開示されている。

【0008】
【発明が解決しようとする課題】本発明者等の検討によると、上記の特許第2446940号公報及び特許第2880654号公報に記載の組成物では、発出物質であるビニルアルコール系重合体の結晶性の高さによって来すると思われる相分離状態の低下（すなわち相分離サイズの増大）が発生してしまふ。また、上記の特開9-278968号公報及び特開10-15155号公報に記載の組成物では、相分離の抑制がある程度改善されるものの耐水性が未だ不十分であった。これは、ビニルアルコール系重合体中の水酸基の反応性の差異や重合性シラン化合物とカルボン酸ビニル系化合物との共重合反応性比等によるビニルアルコール系重合体中への変性基導入の不均一性に起因するものと考えられる。さらに、検討の結果、上記特許第2446940号公報、特許第2880654号公報、特開9-278968号公報、特開10-15155号公報に記載の組成物をコーティング剤として使用する場合において、該組成物溶液はその溶液安定性が悪く長時間の保存には不向きであり、塗工性の低下、塗工斑の発生、ガスバリア性能の斑及び低下が発生しやすいことがわかった。

【0009】しかし、本発明の第一の課題は、ガスバリア性、特に高温湿度下でのガスバリア性に優れたビニルアルコール系重合体組成物の製造方法を提供することにある。

【0010】第二の課題は、上記製造法における中間生成物からなり、上記製造法に従ってガスバリア性、特に高温湿度下でのガスバリア性に優れたビニルアルコール系重合体組成物を与え、かつ貯蔵安定性に優れたコーティング剤を提供することにある。

【0011】第三の課題は、上記コーティング剤を塗布して得られる塗工斑の少ない積層体を提供することにある。

【0012】第四の課題は、上記積層体を一成分として含有してなるガスバリア性、特に高温湿度下でのガスバリア性に優れたガスバリア材料を提供することにある。

【0013】
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、金属アルコキシド及び/又は金属アルコキシドから誘導されるオリゴマーの共存下でカルボン酸ビニル系重合体のけん化反応を行いビ

ニルアルコール系重合体組成物を得た後、該組成物を含有する溶液に、さらに金属アルコキシド及び／又は金属アルコキシドから誘導されるオリゴマー、又はそれらの溶液を添加し、溶媒を除去してビニルアルコール系重合体組成物を製造することによって、上記の課題が解決されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明は、カルボン酸ビニル系重合体を含有する溶液に金属アルコキシド（I）及び／又は金属アルコキシド（I）から誘導されるオリゴマー（I）を添加してなる反応系中において、該カルボン酸ビニル系重合体のけん化反応と、金属アルコキシド（I）及び／又はオリゴマー（I）が含有する少なくとも一部の官能基が関与する反応とを同時に行うことにより、ビニルアルコール系重合体組成物（I）を製造する第一工程と、第一工程で得られたビニルアルコール系重合体組成物（I）を含有する溶液（A）を調整し、その溶液（A）に、金属アルコキシド（II）及び／又は金属アルコキシド（II）から誘導されるオリゴマー（II）、あるいは金属アルコキシド（II）及び／又は金属アルコキシド（II）から誘導されるオリゴマー（II）を含有する溶液（B）を添加して中間生成物である溶液（C）を調製し、その溶液（C）から溶媒を除去することにより、ビニルアルコール系重合体組成物（II）を製造する第二工程とを含むことを特徴とするビニルアルコール系重合体組成物の製造方法である。

【0015】また、第二の発明は、上記製造法における中間生成物である溶液（C）からなるコーティング剤である。

【0016】また、第三の発明は、上記製造法で得られたビニルアルコール系重合体組成物からなる層を有する積層体である。

【0017】また、第四の発明は、上記製造法で得られたビニルアルコール系重合体組成物からなるガスバリア材である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に従うビニルアルコール系重合体組成物の製造方法は、上記二つの工程を含んでなる製造方法である。なお、以下において上記の「金属アルコキシド（I）及び／又は金属アルコキシド（I）から誘導されるオリゴマー（I）」「金属アルコキシド（II）及び／又は金属アルコキシド（II）から誘導されるオリゴマー（II）」を各々「金属アルコキシド系成分（I）」「金属アルコキシド系成分（II）」と総称することがある。

【0019】本発明における第一工程及び第二工程で使用される金属アルコキシド系成分（I）及び金属アルコキシド系成分（II）とは、シリコンアルコキシド、シリコンアルコキシド以外の1種類以上の金属アルコキシド、シリコンアルコキシドから誘導されるオリゴマー、シリコンアルコキシド以外の1種類以上の金属アルコ

シドから誘導されるオリゴマー、ならびにシリコンアルコキシド及びシリコンアルコキシド以外の1種類以上の金属アルコキシドから誘導されるオリゴマーから選択される、少なくとも1種類以上の成分である。本発明においては、必ずしも限られるものではないが、金属アルコキシド系成分（I）及び金属アルコキシド系成分（II）の少なくとも1成分として、シリコンアルコキシド及び／又はシリコンアルコキシドから誘導されるオリゴマーを使用することが、上記の溶液（A）、溶液（B）及び溶液（C）の貯蔵安定性の高さ、ならびに得られるビニルアルコール系重合体組成物（II）の高温度下でのガスバリア性の高さ、ガスバリア性の性能斑の少なさ、及び耐屈曲性の高さ等の観点から好ましい。また、金属アルコキシド系成分（I）及び金属アルコキシド系成分（II）は、同一の金属アルコキシド成分を用いても良く、異なる種類の金属アルコキシド成分を用いても良い。

【0020】上記シリコンアルコキシドとしては、1個のケイ素原子を有し、2、3又は4個のアルコキシ基がケイ素原子に結合した化学構造を有するものが好ましい。ここで、ケイ素原子に結合したアルコキシ基の個数は3個又は4個であることがより好ましく、4個であることが特に好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等が例示される。なお、ケイ素原子に結合したアルコキシ基の個数が2個又は3個の場合、ケイ素原子にはさらにメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；塩素原子、フッ素原子等のハロゲン原子等が結合する。シリコンアルコキシドの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、クロロトリメトキシシラン等が挙げられ、好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。

【0021】シリコンアルコキシド以外の金属アルコキシドとしては、チタン、アルミニウム、ジルコニウム等の2個以上、好ましくは3個又は4個の金属原子を1個有し、これに1個以上、好ましくは2個以上、より好ましくは3個以上のアルコキシ基が結合している化学構造を有する化合物が好ましい。金属原子に結合したアルコキシ基及びアルコキシ基以外の置換基の具体例としては、上記シリコンアルコキシドについて例示したと同様なものが挙げられる。該金属アルコキシドの具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン等のアルコキシチタン化合物；トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、メチルトリイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、ジエトキシアル

ミニウムクロリド等のアルコキシアルミニウム化合物；テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、メチルトリイソプロポキシジルコニウム等のアルコキシジルコニウム化合物等が挙げられる。

【0022】また、高度にガスバリア性が必要な場合には、金属アルコキシド系成分（I）及び金属アルコキシド成分（II）は、アリアル基及びハロゲン原子を含有している方が良好な結果を与えることが多く、具体的にはフェニルトリメトキシシラン、クロロトリメトキシシラン等のような金属アルコキシド系成分の使用は差し控えることが好ましく、全く使用しないことがより好ましい。

【0023】シリコンアルコキシドから誘導されるオリゴマー、シリコンアルコキシド以外の1種類以上の金属アルコキシドから誘導されるオリゴマー、ならびにシリコンアルコキシド及びシリコンアルコキシド以外の1種類以上の金属アルコキシドから誘導されるオリゴマーとは、シリコンアルコキシド及びシリコンアルコキシド以外の1種類以上の金属アルコキシドから選ばれる金属アルコキシドの1種類を単独で、又は2種類以上を混合して、公知の方法に従って加水分解・縮合することにより製造することができるオリゴマーである。

【0024】上記したシリコンアルコキシドから誘導されるオリゴマーの具体例としては、テトラメトキシシラン二量体又はその三量体以上のオリゴマー、テトラエトキシシラン二量体又はその三量体以上のオリゴマー、オリゴジメチルシロキサン等が挙げられるが、テトラメトキシシラン二量体又はその三量体以上のオリゴマー、テトラエトキシシラン二量体又はその三量体以上のオリゴマーが好ましく用いられる。その重合度は、必ずしも限られるものではないが、2～25の範囲内であることが好ましく、2～10の範囲内であることがより好ましい。

【0025】シリコンアルコキシド以外の1種類以上の金属アルコキシドから誘導されるオリゴマー、ならびにシリコンアルコキシド及びシリコンアルコキシド以外の1種類以上の金属アルコキシドから誘導されるオリゴマーとしては、シリコン及び／又はチタン、アルミニウム、ジルコニウム等の2個以上、好ましくは3個又は4個の金属原子（ただし、ケイ素原子を除く）を1個有し、これに1個以上、好ましくは2個以上、より好ましくは3個以上のアルコキシ基が結合している化学構造を有する化合物の1種類を単独で、又は2種類以上を混合して、公知の方法に従って加水分解・縮合することにより製造することのできるオリゴマーであることが好ましい。好ましい具体例としては、テトライソプロポキシチタン二量体又はその三量体以上のオリゴマー等が挙げられる。その重合度は、必ずしも限られるものではないが、2～25の範囲内であることが好ましく、2～10の範囲内であることがより好ましい。

【0026】本発明において使用される金属アルコキシド系成分（I）及び金属アルコキシド成分（II）においては、得られるビニルアルコール系重合体組成物（II）のガスバリア性の高さ、ガスバリア性の性能値の少なさ、及び耐屈曲性の高さ等の観点から、ビニルアルコール系重合体組成物（II）に含まれる有機成分を熱分解除去した後の重量が、ビニルアルコール系重合体組成物（II）の10～70重量%の範囲であることが好ましく、15～65重量%の範囲であることがより好ましく、20～60重量%の範囲であることがさらに好ましい。

【0027】さらに、金属アルコキシド系成分（I）に含まれる金属原子（I）と金属アルコキシド系成分（I）に含まれる金属原子（II）とのモル比は、ビニルアルコール系重合体組成物（II）中に、金属アルコキシド系成分（II）から生成する無機成分が微細に、且つ均一に分散し、ビニルアルコール系重合体組成物（II）の高温下でのガスバリア性等が良好となる観点から、0.01～18000の範囲であることが好ましく、0.1～5000の範囲であることがより好ましく、1～1000の範囲であることがさらに好ましく、1～500の範囲であることが特に好ましい。

【0028】本発明の第一工程では、カルボン酸ビニル系重合体を含有する溶液に上記の金属アルコキシド系成分（I）を添加してなる反応系において、該カルボン酸ビニル系重合体の付化反応と、金属アルコキシド系成分（I）の少なくとも一部の官能基が関与する反応とを同時に行うことにより、ビニルアルコール系重合体組成物（I）が得られる。

【0029】第一工程で使用するカルボン酸ビニル系重合体は、カルボン酸ビニル単量体単位を有する重合体であり、カルボン酸ビニル単独の付加重合体及びカルボン酸ビニルと他のモノマーとの付加重合体を包含する。カルボン酸ビニルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、2-メチルプロピオン酸ビニル等が好ましく、酢酸ビニルが特に好ましい。上記のモノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の α -オレフィン；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 γ -ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アリールアルコール；ビニルトリメチルシラン等を使用することができ、その中でもエチレンが特に好ましい。カルボン酸ビニル系重合体としては、例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル等のポリカルボン酸ビニル；エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体等のエチレン-カルボン酸ビニル共重合体等が用いられ、その中でもポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体が特に好適に用いられる。

【0030】カルボン酸ビニル系重合体としてエチレン-カルボン酸ビニル共重合体を用いた場合、ビニルアルコール系重合体組成物（I）は低温度及び高温の両条

件下におけるガスバリア性のバランスに優れ、また、溶液(A)及び溶液(C)はその貯蔵安定性に優れる。上記ガスバリア性のバランス、溶液の貯蔵安定性の観点から、エチレン-カルボン酸ビニル共重合体のエチレン単位の含有率は全単量体単位の0.5~80モル%の範囲内であることが好ましく、1~70モル%の範囲内であることがより好ましく、3~60モル%の範囲内であることがさらに好ましく、3~25モル%の範囲内であることが特に好ましい。

【0031】本発明の第一工程で使用されるカルボン酸ビニル系重合体の重合度は特に限定されず、低重合度のもから高重合度のもまで使用可能であるが、得られるビニルアルコール系重合体組成物(II)がガスバリア性、力学的物性、加工性に優れることから、カルボン酸ビニル系重合体の重合度は500~10000であることが好ましく、800~6000であることがより好ましく、1000~3000であることがさらに好ましい。

【0032】また、第一工程に使用されるカルボン酸ビニル系重合体は、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、シリル基酸性、ボロン酸変性等の変性が施されたものであっても差し支えないが、得られるビニルアルコール系重合体組成物(II)のガスバリア性の性能斑が少なくなる点で、その変性量は1モル%以下に止めることが好ましく、0.1モル%以下に止めることがより好ましく、0.01モル%以下に止めることがさらに好ましく、未変性であることが特に好ましい。カルボン酸ビニル系重合体の変性を行う場合には、特に、カルボン酸ビニル系重合体に二重結合及びハロゲン原子が含まれないよう留意することにより、好適な結果が得られることが多い。これは、カルボン酸ビニル系重合体がビニル基、アリル基等の反応性二重結合及びハロゲン原子を含有する場合は、該重合体がけん化されて生ずる変性ビニルアルコール系重合体が部分的に架橋されることにより、溶液状態での貯蔵安定性が損なわれるとともに、ガスバリア性が高度には発現されにくくなる傾向があるためである。

【0033】さらに、第一工程に使用されるカルボン酸ビニル系重合体は、そのカルボン酸ビニル単量体単位に由来するアルオキシ基の一部が水酸基にけん化されたものであってもかまわないが、得られるビニルアルコール系重合体組成物のガスバリア性等の観点からは、該カルボン酸ビニル系重合体のけん化度は50モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましく、1モル%以下であることが特に好ましい。

【0034】本発明の第一工程において、カルボン酸ビニル系重合体のけん化反応はビニルアルコール系重合体を生成する反応であり、カルボン酸ビニル系重合体中のカルボン酸ビニル単量体単位に由来するアルオキシ基が水酸基に変換され、それと同時にカルボン酸系化合物

(使用する有機溶媒、触媒の種類等に応じて相違するが、通常は、カルボン酸、カルボン酸エステル及びカルボン酸塩のうちの1種以上の化合物)が副生する。一方、金属アルコキシド系成分(I)が含有する少くとも一部の官能基が関与する反応は、金属アルコキシド系成分(I)が含有する官能基が脱水、縮合する反応であり、該反応には金属アルコキシド系成分(I)内の反応、ならびに金属アルコキシド系成分とカルボン酸ビニル系重合体及び/又はカルボン酸ビニル系重合体のけん化物(ビニルアルコール系重合体)との間の反応が含まれる。

【0035】上記カルボン酸ビニル系重合体のけん化反応と上記金属アルコキシド系成分(I)が含有する少くとも一部の官能基が関与する反応とを同一系において並行的に進行させることにより、得られるビニルアルコール系重合体組成物(II)の高湿度下でのガスバリア性は良好となる。以下において、本発明の第一工程におけるカルボン酸ビニル系重合体のけん化反応と上記金属アルコキシド系成分(I)が含有する少くとも一部の官能基が関与する反応を、本発明の第一工程におけるけん化反応と総称することがある。

【0036】本発明の第一工程におけるけん化反応を行うに際して、カルボン酸ビニル系重合体及び金属アルコキシド系成分(I)の使用量については、金属アルコキシド系成分(I)を、該カルボン酸ビニル系重合体中のカルボン酸ビニル単量体単位に由来するアシル基100モルに対し、該金属アルコキシド系成分(I)中の金属原子が0.01~75モルの範囲内になるような割合で使用することが好ましい。金属アルコキシド系成分

(I)中の金属原子が、カルボン酸ビニル系重合体中のカルボン酸ビニル単量体単位に由来するアシル基100モルに対して0.01モル以上であると、得られるビニルアルコール系重合体組成物(II)の高湿度下でのガスバリア性が良好となる。また、金属アルコキシド系成分(I)中の金属原子が、カルボン酸ビニル系重合体中のカルボン酸ビニル単量体単位に由来するアシル基100モルに対して75モル以下であると、得られるビニルアルコール系重合体組成物(II)は、性能斑(溶液(C)の貯蔵に伴うガスバリア性能の格差)が小さく、しかも屈曲条件下に晒された後においてもガスバリア性を高度に保持することができる。得られるビニルアルコール系重合体組成物(II)の高湿度下でのガスバリア性の高さ、性能斑の小ささ、及び屈曲条件下に晒された後におけるガスバリア性の保持性の全てがより高度なものとなる点において、金属アルコキシド系成分(I)の使用量を、カルボン酸ビニル系重合体中のカルボン酸ビニル単量体単位に由来するアシル基100モルに対して、金属アルコキシド系成分(I)中の金属原子が0.01~50モルの範囲内になるような割合に設定することが好ましく、0.1~20モルの範囲内になるような割合に設

定することがより好ましく、0.1～10モルの範囲内になるような割合に設定することがさらに好ましい。

【0037】本発明の第一工程におけるけん化反応を行うに際しては、一般的なけん化反応において公知の各種触媒を使用することができる。使用可能な触媒としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、安息香酸、酢酸、乳酸、炭酸、シュウ酸、マレイン酸等の酸性触媒、ならびに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属化合物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化アルカリ土類金属化合物；アンモニア、トリエチルアミン、エチレンジアミン等のアミン化合物等の塩基性触媒を挙げることができ、これらを単独で用いても組み合わせ用いてもよい。得られる溶液（C）のコーティング適性（粘度及び塗膜の外観）及びビニルアルコール系重合体組成物（II）のガスバリア性能の点から、一般的には、第一工程におけるけん化反応には塩基性触媒を用いることが好ましく、その中でも水酸化アルカリ金属化合物及び水酸化アルカリ土類金属化合物から選ばれる1種類以上の化合物を用いることがより好ましい。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム及び水酸化マグネシウムの中から選ばれる1種類以上の化合物と使用して好ましく用いられる。触媒の使用量は必ずしも厳密に限定されるものではないが、使用する金属アルコキシド系成分

（I）中のアルコキシ基のモル数と使用するカルボン酸ビニル系重合体中のカルボン酸ビニル単体単位に由来するアシル基のモル数との和（総モル数）の1モルに対して0.001～0.1モルの範囲内であることが好適であり、0.01～0.08モルの範囲内であることがより好適である。

【0038】本発明の第一工程で得られるビニルアルコール系重合体組成物（I）は、第一工程におけるけん化反応触媒として水酸化アルカリ金属化合物及び／又は水酸化アルカリ土類金属化合物等のアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を使用した場合に、副生成物としてカルボン酸塩、特に酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム等に代表されるカルボン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩を含有することがある。溶液

（A）及び溶液（C）の貯蔵安定性、ならびにビニルアルコール系重合体組成物（II）のガスバリア性が良好となる観点より、該カルボン酸塩の量は、ビニルアルコール系重合体組成物（I）の乾燥重量に対して5重量％以下であるのが好ましく、2重量％以下であるのがより好ましく、1重量％以下であるのがさらに好ましい。ビニルアルコール系重合体組成物（I）を乾燥するためには減圧乾燥等の公知技術が用いられ、例えば65℃で24時間減圧乾燥すれば十分である。カルボン酸塩の含有量は、例えば第一工程における触媒使用量を制御すること、ならびにビニルアルコール系重合体組成物（I）を

アルコール溶媒、アルコール／水混合溶媒等を用いて公知技術により洗浄すること等で調整することができる。

【0039】本発明の第二工程におけるけん化反応を行うに際しては、系内に含まれる水分量を管理することにより、得られるビニルアルコール系重合体組成物（II）のガスバリア性、溶液溶解性、溶液安定性により良い結果を与えることが可能である。けん化反応系内に含まれる水分量は、必ずしも限定されるものではないが、反応溶液に対して300～20000ppmの範囲にあることが好ましく、2000～10000ppmの範囲にあるのがより好ましく、3000～8000ppmの範囲にあるのがさらに好ましく、3000～6000ppmの範囲にあるのが特に好ましい。

【0040】本発明の第二工程におけるけん化反応を行うに際しては、カルボン酸ビニル系重合体と金属アルコキシド系成分（I）を有機溶媒に溶解させてなる溶液（ゾル）を使用する。その際に使用される有機溶媒は、カルボン酸ビニル系重合体と金属アルコキシド系成分（I）との両方を十分に溶解し得るものであれば特に限定されないが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等の1種類を単独で、又はその2種類以上を混合して用いるのが好ましく、これらの中でもメタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド等が特に好ましい。有機溶媒の使用量は必ずしも限定されるものではないが、カルボン酸ビニル系重合体と金属アルコキシド系成分（I）との総重量100重量量に対して、20～2000重量量の範囲内が好ましく、100～1000重量量の範囲内がより好ましい。反応系中の有機重合体（使用したカルボン酸ビニル系重合体のけん化反応により誘導される最終目的物又はその中間体）における使用したカルボン酸ビニル系重合体中のカルボン酸ビニル単体単位に由来するアシル基の残存率を下げたい場合には、カルボン酸ビニル系重合体のけん化反応により生成するビニルアルコール系重合体と親和性を有する有機溶媒を、全有機溶媒基準で5重量％以上含有してなる均一な溶媒が好適に用いられる。

【0041】本発明の第二工程におけるけん化反応を行うに際して、反応系の温度は必ずしも限定されるものではないが、通常20～100℃の範囲内であり、好ましくは30～60℃の範囲内である。反応時間は触媒の量、種類等の反応条件に応じて相違するが、通常0.01～10時間の範囲内、好ましくは0.01～5時間の範囲内であり、より好ましくは0.02～3時間の範囲内である。また、反応系の雰囲気については、必ずしも限定されるものではなく、空気雰囲気下、窒素気流下等の条件を採用することができる。

【0042】本発明において、第一工程に続く第二工程では、第一工程で得られたビニルアルコール系重合体組

成物 (I) を含有する溶液 (A) を調製し、その溶液 (A) に、金属アルコキシド (II) 及び/又は該金属アルコキシド (II) から誘導されるオリゴマー (II)、あるいは金属アルコキシド (II) 及び/又は該金属アルコキシド (II) から誘導されるオリゴマー (II) を含有する溶液 (B) を添加して中間生成物である溶液 (C) を調製し、その溶液 (C) から溶媒を除去することにより、ビニルアルコール系重合体組成物 (II) が得られる。ここで、第一工程で得られたビニルアルコール系重合体組成物 (I) を含有する溶液 (A) としては、本発明の第一工程におけるけん化反応で得られた反応溶液をそのまま用いてもよく、該反応溶液から溶媒を除去、又は該反応溶液に溶媒を添加して溶液濃度を調整したものをを用いてもよい。溶媒の除去方法としては、ろ過やエバポレーション等に代表される公知の溶媒除去法が適用できる。添加溶媒としては水及び/又はジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、ならびに必要に応じてその他の有機溶媒を使用することができ、スルホキシド類以外の有機溶媒としては、上述した本反応の第一工程におけるけん化反応で使用可能なアルコール類及びアミド類等の有機溶媒が挙げられる。さらに、溶液 (C) の貯蔵安定性、ならびにビニルアルコール系重合体組成物 (II) のガスバリア性が良好となる観点より、ビニルアルコール系重合体組成物 (I) 中のカルボン酸塩の量を調整するために、本発明の第一工程におけるけん化反応で得られた反応溶液からろ過等の手法により溶媒を除去し、得られた固形分をアルコール/溶媒、アルコール/水混合溶媒等をを用いて公知技術により洗浄した後、水及び/又はジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、ならびに必要に応じて上記同様の有機溶媒を添加して溶液 (A) を調製することが好ましい。

【0043】本発明の第二工程において、溶液 (A) に金属アルコキシド系成分 (II) 又はその溶液 (B) を添加する際に、ビニルアルコール系重合体組成物 (II) のガスバリア性が優れる点から、金属アルコキシド系成分 (II) は金属アルコキシド (II) から誘導されるオリゴマー (II) であることが好ましく、金属アルコキシド (II)、酸触媒、水及び必要に応じて有機溶媒を含む反応系から誘導されるオリゴマー (II) であることがより好ましい。

【0044】第二工程で用いられる酸触媒としては、公知の各種酸触媒が使用可能であり、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、安息香酸、酢酸、乳酸、酪酸、炭酸、シュウ酸、マレイン酸等が挙げられる。その中でも塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、乳酸、酪酸が特に好ましい。酸触媒の添加量は、使用する酸触媒により異なるが、金属アルコキシド系成分 (II) の金属原子1モルに対して、0.0001~10モルの範囲であることが好ましく、0.001~5モルの範囲であることがより好ましく、0.005~1モルの範囲であ

ることがさらに好ましい。酸触媒添加量がこの範囲にある時、ビニルアルコール系重合体組成物 (II) のガスバリア性、ならびに溶液 (B) 及び溶液 (C) の溶液安定性が特に優れる。

【0045】また、第二工程における水の添加量は、金属アルコキシド系成分 (II) の種類により異なるが、金属アルコキシド系成分 (II) の金属原子1モルに対して、水が0.1~10モルの範囲であることが好ましく、1~4モルの範囲であることがより好ましく、1.5~3モルの範囲であることがさらに好ましい。水の添加量がこの範囲にある時、ビニルアルコール系重合体組成物 (II) のガスバリア性、ならびに溶液 (B) 及び溶液 (C) の溶液安定性が特に優れる。なお、塩酸のように水を含有する成分を使用する場合には、その成分によって導入される水の量も考慮して水の使用量を決定すべきである。

【0046】さらに、第二工程の反応系においては、必要に応じて有機溶媒を使用してもよい。使用される有機溶媒は金属アルコキシド系成分が溶解する溶媒であれば特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピラノール等のアルコール類が好適に選択され、金属アルコキシド系成分が含有するアルコキシ基と同種のアルコキシ成分を有するアルコールがより好適に選択される。具体的には、テトラメトキシシランに対してはメタノール、テトラエトキシシランに対してはエタノールの使用がそれぞれ好適である。有機溶媒の使用量は、特に制限されるものではないが、金属アルコキシド成分 (II) の濃度が1~90重量%であることが好ましく、10~80重量%であることがより好ましく、20~70重量%であることがさらに好ましい。

【0047】本発明の第二工程において、金属アルコキシド (II)、酸触媒、水及び必要に応じて有機溶媒を含む反応系からオリゴマー (II) を誘導する際に、反応系の温度は必ずしも限定されるものではないが、通常5~100℃の範囲内であり、好ましくは10~60℃の範囲内であり、さらに好ましくは15~50℃の範囲である。反応時間は酸触媒の量、種類等の反応条件に応じて相違するが、通常0.01~60時間の範囲内、好ましくは0.1~12時間の範囲内であり、より好ましくは0.1~6時間の範囲内である。また、反応系の雰囲気については、必ずしも限定されるものではなく、空気の雰囲気下、窒素気流下等の条件を採用することができる。

【0048】本発明における金属アルコキシド系成分 (I) 及び金属アルコキシド系成分 (II) は、第一工程及び第二工程で、各々少なくとも1回ずつ添加される必要があるが、この二つの工程における金属アルコキシド系成分 (I) 及び金属アルコキシド系成分 (II) の添加回数は、各工程につき1回に限られるものではなく、各

工程において金属アルコキシド系成分を2回以上に分割して添加しても差し支えない。このとき、各添加時における金属アルコキシド系成分(I)及び金属アルコキシド系成分(II)の使用量は、金属アルコキシド系成分(I)の合計使用量及び金属アルコキシド系成分(II)の合計使用量が各々、上記の好適な範囲を満たしていることが好ましい。

【0049】ビニルアルコール系重合体組成物(I)を含有する溶液(A)に、金属アルコキシド(II)及び/又は金属アルコキシド(II)から誘導されるオリゴマー(II)、又は金属アルコキシド(II)及び/又は金属アルコキシド(II)から誘導されるオリゴマー(II)を含有する溶液(B)を添加して得られる溶液(C)のpH調整を行うのが、得られるビニルアルコール系重合体組成物(II)のガスバリア性能が良好となるため好ましい。溶液(C)のpHとしては、1.0～8.0の範囲であることが好ましく、1.0～6.0の範囲であることがより好ましく、1.5～4.0の範囲であることがさらに好ましい。溶液(C)のpHを調整するためには公知技術を用いることができ、例えば、塩酸、硝酸、酢酸、酪酸、硫酸アンモニウム等の酸性化合物や水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、トリメチルアミン、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性化合物を添加することによりpHを調整することができる。

【0050】本発明に従う反応では、所望に応じて、本発明の効果を損なわない範囲内において、金属塩、金属錯体、層状粘土化合物、架橋剤、ビニルアルコール系重合体及びそれ以外の高分子化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等を反応系に添加することができる。金属塩又は金属錯体の例としては、上記金属アルコキシドを湿式で加水分解、重合縮合して製造した金属酸化物の微粉末；金属アルコキシドを乾式で加水分解、重合縮合又は焼結して調製した金属酸化物の微粉末；水ガラスから調製したシリカ微粉末；炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩のような無機酸金属塩；シュウ酸塩のような有機酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナートのようなアセチルアセトナート金属錯体、シクロペンタジエニル金属錯体、シアノ金属錯体等の金属錯体等が挙げられる。

【0051】上記した層状粘土化合物の例としては、モンモリロナイト等に代表される天然スメクタイト、合成スメクタイト、天然マイカ、合成マイカ、ハイドロタルサイト及びタルク、ならびにそれら有機処理した親油性処理スメクタイト及び親油性合成マイカ等を挙げることができる。特に好ましい層状粘土化合物は、モンモリロナイト及び合成マイカである。これらの層状粘土化合物をビニルアルコール系重合体組成物(II)に対して0.5～3.0重量部添加することにより、ガスバリア性、特に水蒸気に対するバリア性が向上し好ましい。層状粘土化合物の添加量は、より好ましくは1～2.0重量部である。層状粘土化合物を添加する場合、ビニルアル

コール系重合体組成物(II)のガスバリア性を損なわないことから、溶液(C)に層状粘土化合物を添加することが好ましい。

【0052】上記した架橋剤としては、ビニルアルコール系重合体に対して一般的に用いられている架橋剤であれば特に制限はなく、具体的にはホルマリン、グルタルアルデヒド等のアルデヒド類；グルタルアルデヒドのジアセタール化合物等のアセタール類；トルエンジイソシアネート等のイソシアネート類；メチロール尿素、メチロールメラミン等のメチロール尿素類；ポリアクリル酸系ポリマー、無水マレイン酸系ポリマー等のカルボキシル基含有ポリマー類；ホウ酸；乳酸チタン等が挙げられる。ビニルアルコール系重合体組成物(II)の耐水性、耐油性、耐レトリング性が向上する点から、ポリアクリル酸系ポリマー、無水マレイン酸系ポリマー等のカルボキシル基含有ポリマー類及び/又は乳酸チタンを添加することが好ましい。架橋剤の添加量は、架橋剤の種類により異なるが、ビニルアルコール系重合体組成物(II)に対して0.5～5.0重量部、より好ましくは1～4.0重量部、さらに好ましくは1～3.0重量部である。架橋剤を添加する場合、ビニルアルコール系重合体組成物(II)のガスバリア性を損なわない点から、溶液(C)に架橋剤を添加することが好ましい。

【0053】なお、公知のブルグレル法においては、一般的に、 γ -グリシドキシプロピルメチルメタキシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルメチルジメタキシラン、 γ -アミノプロピルトリメタキシラン等の化合物に代表される2種類以上の官能基がアルケン基を介して結合してなる所謂カップリング剤が、得られる組成物中で金属酸化物の分散性向上を目的に用いられることが多い。しかし、本発明では得られる組成物の高温条件下でのガスバリア性を改良する妨げとなることがあるために、このようなカップリング剤を使用しない方が好結果を与えることが多い。

【0054】ビニルアルコール系重合体組成物(II)は、溶液(C)から溶媒を除去することにより得られる。溶媒が除去される過程で、溶液(C)に含まれる成分中で反応が進行するが、そのような反応としては、ビニルアルコール系重合体組成物(I)、金属アルコキシド成分(II)のそれぞれの成分内、成分間で進行する加水分解、縮合反応等が挙げられる。

【0055】溶媒の除去方法としては、特に限定されるものではないが、熱風等で加熱し溶媒を除去する方法が好ましく適用される。溶媒を除去する温度は通常30～200℃の範囲内であることが好ましく、50～150℃の範囲内であることがより好ましい。乾燥時間は、通常0.001～6.0時間の範囲内であることが好ましく、0.002～1.0時間の範囲内であることがより好ましく、0.002～1.0時間の範囲内であることがさらに好ましい。また、溶媒を除去する時の雰囲気について

は、必ずしも限定されるものではないが、空気雰囲気下、窒素気流下等の条件を採用することができる。

【0056】ビニルアルコール系重合体組成物(II)には、熱処理を施しても良い。熱処理は、溶液(C)から溶媒除去がほぼ終了した後であれば、いつ施しても良い。熱処理温度は好ましくは50～250℃の範囲であり、より好ましくは60～200℃の範囲である。また、ビニルアルコール系重合体組成物(II)には、紫外線照射を施しても良い。紫外線照射は、溶液(C)から溶媒除去がほぼ終了した後であれば、いつ施しても良い。その方法は特に限定されるものではなく公知技術に従って行うことができる。照射する紫外線の波長は170～250nmの範囲内であることが好ましく、170～190nmの範囲内及び/又は230～250nmの範囲内であることがより好ましい。熱処理と紫外線照射は、単独で行っても併用しても良い。熱処理及び/又は紫外線照射を行うことにより、ビニルアルコール系重合体組成物(II)、ならびにビニルアルコール系重合体組成物(II)を用いた積層体及びガスバリア材のガスバリア性能がより高度に発現する。

【0057】本発明の製造法の第二工程において、第二工程の中間生成物である溶液(C)を所定形状の金型内に配置しておくことにより、フィルム・シート状等の所定形状のビニルアルコール系重合体組成物(II)を製造することができる。また、上記溶液(C)を公知の紡糸方法に準じて紡糸し、必要に応じて熱処理や紫外線照射等を施して反応を追い込むことにより、繊維状のビニルアルコール系重合体組成物(II)を製造することができる。公知の紡糸方法としては、湿式紡糸又は乾湿式紡糸等による方法、及び上記溶液(C)を繊維状構造体に含浸及び/又は塗布する方法が好適に例示される。

【0058】また、該フィルム・シート状のビニルアルコール系重合体組成物(II)はポリエチレン(以下、「PE」と略記することがある)、ポリプロピレン(以下、「PP」と略記することがある)等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート(以下、「PET」と略記することがある)、ポリブチレンテレフタレート(以下、「PBT」と略記することがある)、ポリエチレンナフタレート(以下、「PEN」と略記することがある)等のポリエステル；ナイロン6(以下、「Ny6」と略記することがある)、ナイロン66(以下、「Ny66」と略記することがある)等のポリアミド；ポリ塩化ビニル；ポリウレタン等の重合体や紙類；金属酸化物類；金属類等からなる所定形状の基材とドライラミネート、湿式ラミネート等を行うことにより、それら基材との積層体を得ることができる。

【0059】本発明の製造法により得られるビニルアルコール系重合体組成物(II)のミクロ相分離構造については、必ずしも限定されるものではないが、多くの場合、カルボン酸ビニル系重合体のけん化により形成され

たビニルアルコール系重合体及び金属アルコキシド系成分の重合により形成された金属酸化物が、それぞれ共連続構造を形成しているか、又は、ビニルアルコール系重合体及び金属酸化物が海岛構造を形成し、且つ該海岛成分がビニルアルコール系重合体からなり、該海岛成分が金属酸化物粒子中にビニルアルコール系重合体が入り込んだ共連続構造物からなる形態を有している。その中でも、ガスバリア性能がより高度になる点で、上記のビニルアルコール系重合体及び金属酸化物がそれぞれ共連続構造を形成していることが好ましい。

【0060】本発明の製造法により得られる溶液(C)は、コーティング剤として使用することができる。その場合、溶液(C)の固形分濃度は特に限定されるものではないが、0.1～40重量%の範囲内であることが好適であり、0.5～20重量%の範囲内であることがより好適であり、1～12重量%の範囲内であることがさらに好適である。固形分濃度が0.1～40重量%の範囲内である場合には、溶液(C)をコーティングして得られる塗膜のガスバリア性が高度なものとなりやすい。一方、固形分濃度が40重量%を超える場合には溶液(C)の貯蔵安定性が悪くなる傾向があり、0.1重量%未満ではコーティング斑が発生しやすく塗膜のガスバリア性能が生じやすくなる。コーティング剤としては、ビニルアルコール系重合体組成物(II)を粉体塗料(固体状態)として使用することが可能であるが、良好なガスバリア性能が得られることから反応途中の溶液状態で使用することが好ましい。溶液状態においてはコーティング前に粘度調整をする目的で加熱や触媒添加等により増粘処理を行っても良く、希釈する目的で水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジメチルスルホキシド等により希釈しても良い。また、コーティング剤中の有機溶媒成分を減少させたい場合には、コーティング前に有機溶媒の一部又は全てを減圧等により揮発させ、除去することができる。

【0061】本発明の第二工程における溶液(C)をコーティング剤として使用する場合、該反応系は反応時間の経過とともに状態が変化した反応の最終局面ではゲル状の組成物が形成される。そのため、使用する金属アルコキシド系成分の全量を添加した時を基準点として、25℃で10日間静置した後においても、ブルックフィールド粘度計(B型粘度計：60rpm)で測定した溶液粘度が $1\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下となるよう本発明の範囲内で組成を最適化することが好適であり、 $0.1\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下となるよう本発明の範囲内で組成を最適化することがより好適であり、 $0.05\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下となるよう本発明の範囲内で組成を最適化することが特に好適であり、より好ましくは、50℃で10日間静置した後においても、その溶液粘度が $1\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下となるよう本発明の範囲内で組成を最適化することが好適であり、 $0.1\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下となるよう本発明の範囲内

で組成を最適化することがより好適であり、 $0.05N \cdot s/m^2$ 以下となるよう本発明の範囲内で組成を最適化することが特に好適であり、さらに好ましくは、 $50^\circ C$ で30日間静置した後においても、その溶液粘度が $1N \cdot s/m^2$ 以下となるよう本発明の範囲内で組成を最適化することが好適であり、 $0.1N \cdot s/m^2$ 以下となるよう本発明の範囲内で組成を最適化することがより好適であり、 $0.05N \cdot s/m^2$ 以下となるよう本発明の範囲内で組成を最適化することが特に好適である。コーティング剤が貯蔵安定性に優れる場合、コートして得られる組成物のガスバリア性がより良好になることが多い。溶液粘度が上記範囲内になるようにコーティング剤の組成を最適化するには、例えば、固形分の濃度を下げる、pHを調整する等の方法を採用することが好ましい。

【0062】本発明の第二工程における溶液(C)をコーティング剤として使用する場合、布帛、紙類、木材等の繊維集合体からなる基材に含浸させた後、反応を行うことにより、ビニルアルコール系重合体組成物(II)が繊維集合体基材に含浸された形態の複合体を製造することができる。また、PE、PP等のポリオレフィン；PET、PBT、PEN等のポリエステル；Ny6、Ny66等のポリアミド；ポリ塩化ビニル、ポリウレタン等の重合体等や紙類；金属酸化物類；金属類等からなる所定形状の基材フィルム又は成形品にコーティングした後、乾燥しながら反応継続することにより、ビニルアルコール系重合体組成物(II)からなる塗膜を有する積層体を製造することができる。上記の積層体としては、ポリエステル/ビニルアルコール系重合体組成物(II)、ポリアミド/ビニルアルコール系重合体組成物(II)、及びポリオレフィン/ビニルアルコール系重合体組成物(II)から選ばれた1種以上の層構成を含む積層体が好ましく、ポリエステル/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリアミド、又はポリアミド/ビニルアルコール系重合体組成物(II)からなる層構成を含む積層体がより好ましい。上記の層構成を含む積層体として、具体的には、ポリエステル/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリオレフィン、ポリアミド/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリオレフィン、ポリオレフィン/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリオレフィン、ポリエステル/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリアミド/ポリオレフィン、ポリオレフィン/ポリエステル/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリアミド/ポリオレフィン、ポリアミド/ポリオレフィン/ポリエステル/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリオレフィン、ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリオレフィン、ポリアミド/ポリオレフィン、ポリオレフィン/紙/ポリオレフィン/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリオレフィン、ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリ塩化ビニル/紙、等を挙げることが

でき、なかでも、ポリエステル/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリオレフィン、ポリアミド/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリオレフィン、ポリエステル/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリアミド/ポリオレフィン、ポリエステル/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリオレフィン/ポリオレフィン、ポリアミド/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリエステル/ポリオレフィン、ポリアミド/ポリオレフィンが好ましく、ポリアミド/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリオレフィン、ポリエステル/ポリアミド/ポリオレフィン、ポリアミド/ポリエステル/ポリオレフィン、ポリアミド/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ポリエステル/ポリオレフィンがより好ましい。また、得られる積層体の力学的特性の観点からは、ポリエステルとしてはPETを、ポリアミドとしてはNy6を使用することが好ましい。基材上に溶液(C)からなる膜を形成させるためには、キャスト法、ディッピング法、ロールコーティング法、スプレー法、スクリーン印刷法等の公知の手法を採用することができる。又、同様にして、金属表面、金属酸化物との積層体を得ることができる。さらに、各層を積層する際に、基材の種類に応じて一般的に用いられている公知のアンダーコーティング剤又は接着剤を使用してもよい。

【0063】本発明の製造法で得られるビニルアルコール系重合体組成物(II)は、酸素、水蒸気、炭酸ガス、窒素等の気体に対して優れたバリア性を有し、しかもその優れたバリア性を高温条件下及び屈曲条件に晒された後でも高度に保持し得る。このため、本発明の製造法により得られるビニルアルコール系重合体組成物(II)は、湿度等の環境条件に左右されない良好なガスバリア性及び屈曲条件に晒された後のバリア保持性に優れた食品包装材料等の包装材として特に有用である。また、上記のように、例えば、基材フィルム面へのコーティングの後、反応を行うことによって製造されたビニルアルコール系重合体組成物(II)からなる塗膜を有するフィルム等や屈曲条件下や屈曲条件に晒された後でも保持し得るため、食品包装用フィルム等の包装材等として好適に使用される。

【0064】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、以下の実施例において「%」及び「部」は特に断りのない限り、「重量%」及び「重量部」を意味する。

【0065】また、以下の実施例等における測定又は評価は、次に示す方法(1)～(8)により行った。

【0066】(1) アシル基量：カルボン酸ビニル系重合体(ポリ酢酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体等)及びそのけん化反応で得られた組成物について、 $270MHz^1H-NMR$ (日

本電子製「JNM-GSX270」を用いて重合体の単量体組成を求め、重合体のアシル基含有量及びけん化反応後のアシル基残存率を定量した。けん化反応で得られた組成物については、該組成物から少量を採取し、乾燥して溶媒等の低沸点成分を除去した後、その重量を秤量し、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させ、存在量(モル数)既知の基準物質(テトラメチキシラン)の共存下、270 MHz $^1\text{H-NMR}$ を用いて分析を行った。けん化反応で得られた重合体が含有する単量体単位の内、カルボン酸ビニル単位に由来する単量体単位としては、未反応のカルボン酸ビニル単位、ビニルアルコール単位、及びビニルアルコール単位と金属アルコキシド系成分とが化学的に結合した構造を有する単量体単位等がある(以後、これらの単量体単位を「カルボン酸ビニル由来の単量体単位」と総称する)。該組成物の単位重量当りに含有される全てのアシル基(アセチル基、プロピオニル基等)のモル数、及び該組成物の単位重量当りに含有されるカルボン酸ビニル由来の単量体単位のモル数を求め、両者の比からけん化反応後のアシル基残存率(モル%)を決定した。カルボン酸ビニル系重合体のけん化反応の触媒として水酸化アルカリ金属化合物又は水酸化アルカリ土類金属化合物を用いる場合には、けん化反応で副生するカルボン酸塩が乾燥では除去されないため、先ず後述する方法により求めた該組成物に対するカルボン酸塩の重量割合から、該組成物の単位重量当りに含有されるカルボン酸塩由来のアシル基のモル数を算出し、次いで上記 $^1\text{H-NMR}$ より求めた該組成物中の全てのアシル基のモル数からカルボン酸塩由来のアシル基のモル数を差し引いて、該組成物の単位重量当りに含有される重合体に結合して存在するアシル基のモル数を算出し、それと該組成物の単位重量当りに含有されるカルボン酸ビニル由来の単量体単位のモル数との比から、けん化反応後のアシル基残存率(モル%)を決定した。

【0067】(2) カルボン酸塩量: カルボン酸ビニル系重合体のけん化反応で得られた組成物について少量の試料を採取し、白金ろ栓に入れ電気炉(600℃)により処理した後、偏光ゼーマン原子吸光光度計(日立製作所製「Z-5300」)を用いて灰分中の金属原子含有率を定量した。該金属原子は上記組成物中けん化反応により副生するカルボン酸塩の形で存在するものとして、けん化反応により得られたビニルアルコール系重合組成物に対するカルボン酸塩の重量割合(単位: 重量%)を算出した。該ビニルアルコール系重合組成物の重量は、該組成物を65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去した乾燥状態で測定した。

【0068】(3) 貯蔵安定性: 単層フィルム状組成物又は積層体の製造に使用するビニルアルコール系重合組成物溶液を調製した後、(本発明に従う場合には、ビニルアルコール系重合組成物(II)の製造に際

して、溶液(A)への金属アルコキシド系成分(II)又はその溶液(B)の添加が全て終了した後、)25℃で1日間静置した該溶液、25℃で10日間静置した該溶液、50℃で10日間静置した該溶液、及び50℃で30日間静置した該溶液について、ブルックフィールド粘度計(B型粘度計、回転数: 60 rpm)を用いて溶液粘度を測定し、その粘度が $0.05\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下である場合には「特に良好(◎)」、 $0.05\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ より大きく $0.1\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下である場合には「良好(O)」、 $0.1\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ より大きく $1\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 以下である場合には「普通(Δ)」、 $1\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ より大きい場合には「やや不良(△×)」、ゲル化して溶液への再溶解が不可能な場合には「不良(X)」と判定した。

【0069】(4) ガスバリア性: 単層フィルム状組成物又は積層体の製造に使用するビニルアルコール系重合組成物溶液を調製した後、(本発明に従う場合には、ビニルアルコール系重合組成物(II)の製造に際して、溶液(A)への金属アルコキシド系成分(II)又はその溶液(B)の添加が全て終了した後、)25℃で1日間静置してから乾燥(又はコーティング剤として使用する場合にはコーティング)以降の工程作業を行って得られた単層フィルム状組成物又は積層体におけるフィルム面の任意の位置から採取した10枚の試料について、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製「MOCN OX-TRAN2/20」)を用いて、温度20℃、湿度95%RH且つ酸素圧 $2.5\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下でそれぞれ酸素透過量(単位: $\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{atm}$)を測定し、それらの最小値を組成物の酸素透過量の代表値として採用した。

【0070】(5) 性能斑: 単層フィルム状組成物又は積層体の製造に使用するビニルアルコール系重合組成物溶液を調製した後、(本発明に従う場合には、ビニルアルコール系重合組成物(II)の製造に際して、溶液(A)への金属アルコキシド系成分(II)又はその溶液(B)の添加が全て終了した後、)25℃で1日間静置又は40℃で10日間静置してから乾燥(又はコーティング剤として使用する場合にはコーティング)以降の工程作業を行い、得られた単層フィルム状組成物又は積層体におけるフィルム面の任意の位置から採取した10枚の試料のそれぞれについて、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製「MOCN OX-TRAN2/20」)を用いて、温度20℃、湿度95%RH且つ酸素圧 $2.5\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下において酸素透過量(単位: $\text{cc}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot \text{atm}$)を測定し、25℃で1日間静置した系から得た試料の酸素透過量の平均値を基準として、40℃で10日間静置した系から得た試料について酸素透過量が2倍以上を示した試料枚数の割合を「性能斑」とした。

【0071】(6) 耐屈曲性: 単層フィルム状組成物又

は積層体の製造に使用するビニルアルコール系重合体組成物溶液を調製した。〔本発明に従う場合において、ビニルアルコール系重合体組成物(II)の製造に際して、溶液(A)への金属アルコキシド系成分(II)又はその溶液(B)の添加が全て終了した後、)25℃で1日間静置してから乾燥(又はコーティング剤として使用する場合にはコーティング)以降の工程作業を行い、得られた単層フィルム状組成物又は積層体から採取した120mm×120mmの試料100枚について、試料厚み以外はJIS-P8114(1998年)に準拠して、温度20℃、湿度85%RHの条件下で、折畳み刃を10回往復させることにより繰り返し折り曲げた。このようにして得られた屈曲試験後の試料について、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製「MOCON OX-TRAN 2/20」)を用いて、温度20℃、湿度95%RH且つ酸素圧2.5kg/cm²の条件下で酸素透過量(単位:cc・20μm/m²・24hr・atm)を測定し、それらの中で最もガスバリア性に優れた試料の酸素透過量の値(酸素透過量の最小値)を基準として10倍以上の酸素透過量の値を示した試料の枚数を求めた。試料全枚数(100)基準における、該10倍以上の酸素透過量の値を示す試料枚数の割合が小さい程、耐屈曲性に優れると判定できる。

【0072】(7)外観:上記のガスバリア性の評価用調製した単層フィルム状組成物又は積層体について、そのビニルアルコール系重合体組成物からなる層(キャスト膜又は塗膜)の透明性、色色及び表面状態について、目視により確認した。無色透明で表面状態が良好な場合については「良好(O)」、不透明であるか、色色しているか、厚み斑があるか、凹凸の発生等表面状態が優れない場合については「不良(X)」と判定した。

【0073】(8)有機成分除去後の重量:単層フィルム状組成物又は積層体の製造に使用するビニルアルコール系重合体組成物を調製した後、〔本発明に従う場合においては、ビニルアルコール系重合体組成物(II)の製造に際して、溶液(A)に金属アルコキシド系成分(I)又はその溶液(B)を添加して溶液(C)を調製し、その溶液(C)から溶媒を除去した後、)該組成物について少量の試料を採取し、真空乾燥した後の乾燥重量及び有機成分を熱分解除去した後の重量を求め、有機成分を熱分解除去する前後での重量変化(単位:重量%)を測定した。該組成物の乾燥重量については、65℃で24時間真空乾燥することにより、溶媒を除去した乾燥状態の該組成物の重量を秤量した。また、該組成物の熱分解後の重量については、乾燥状態の該組成物を白金つばに入れ、空気雰囲気下、電気炉にて室温から600℃まで1時間かけて昇温し、さらに600℃で5時間加熱して該組成物中の有機成分を除去し、残存物の重量を秤量した。

【0074】<実施例1>重合度1700のポリ酢酸ビ

ニル100重量部をメタノール150重量部に溶解した後、テトラメトキシシラン4.4重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液46重量部を加えて水分率0.09重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を迫込み、4.1重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返して、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、ポリ酢酸ビニル中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.5モル%、残存酢酸ナトリウム量0.5重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン125重量部をメタノール90重量部に溶解した後、蒸留水20重量部、1N

(規定)一塩酸8.2重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)水溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表2の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmの延伸PETフィルム(以下、「OPET」と略記することがある)に乾燥後の厚みが2μmになるようにバーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表2に併せて示す。

【0075】<実施例2>重合度500のエチレン酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率8モル%)100重量部をメタノール120重量部に溶解した後、テトラメトキシシラン4.3重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を67重量部加えて水分率0.09重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を迫込み、6.0重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返して、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.5モル%、残存酢酸ナトリウム量0.4重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニ

ルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調整した。次にテトラメトキシシラン129重量部をメタノール90重量部に溶解した後、蒸留水21重量部、1N-塩酸8.5重量部を加えてゾルを調整し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)水溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表2の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにパーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表2に併せて示す。

【0076】<実施例3>重合度500のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率32モル%)100重量部をメタノール150重量部に溶解させた後に、テトラメトキシシラン7.6重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、10%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を32重量部加えて水分率0.09重量%の反応液を調整し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を追込み、7.2重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部の50%メタノール水溶液で洗浄を3回繰り返し、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.2モル%、残存酢酸ナトリウム量0.2重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しS_i原子が5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水/イソプロパノール混合液(重量比:5/50)に溶解し、溶液を調整した。次にテトラメトキシシラン90重量部をメタノール80重量部に溶解した後、蒸留水6.0重量部、2N-塩酸15重量部を加えてゾルを調整し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水100重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表2の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにパーコーターによりコートし、80℃で5分

間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表2に併せて示す。

【0077】<実施例4>重合度600のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率5モル%)100重量部をメタノール150重量部に溶解した後に、テトラエトキシシラン1.2重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を68重量部加えて水分率0.09重量%の反応液を調整し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を追込み、6.1重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返し、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.2モル%、残存酢酸ナトリウム量0.2重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しS_i原子が0.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度20重量%となるように蒸留水に溶解した溶液を調整した。次にテトラエトキシシラン179重量部をエタノール260重量部に溶解した後、蒸留水22重量部、1N-塩酸8.6重量部を加えてゾルを調整し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水500重量部で希釈した後、速やかに上記20重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)水溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表2の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにパーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表2に併せて示す。

【0078】<実施例5>重合度1700のポリ酢酸ビニル100重量部をメタノール150重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン26.4重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、10%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を18.5重量部加えて水分率0.09重量%の反応液を調整し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を追込み、4.2重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰

り返し、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、ポリ酢酸ビニル中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.2モル%、残存酢酸ナトリウム量0.4重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しS1原子が15モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン103重量部をイソプロパノール260重量部に溶解した後、蒸留水5.5重量部、1N-塩酸13.6重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水450重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)の水溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表2の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのOPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにバーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表2に併せて示す。

【0079】<実施例6>重合度550のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率8モル%)100重量部をメタノール100重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン4.3重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、10%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を36重量部加えて水分率0.09重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を迫込み、8.1重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返す、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.2モル%、残存酢酸ナトリウム量0.4重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しS1原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン40重量部をメタノール50重量部に溶解した後、蒸留水4重量部、1N-塩酸5.3重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水50重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)の水溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表2の記載通りであ

った。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのOPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにバーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表2に併せて示す。

【0080】<実施例7>重合度1700のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率44モル%)100重量部をメタノール100重量部に溶解した後に、トリソプロポキシアルミニウム1.9重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を55重量部加えて水分率0.09重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を迫込み、4.9重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返す、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.2モル%、残存酢酸ナトリウム量0.4重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しA1原子が1.0モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水/イソプロパノール混合液(重量比:40/60)に溶解し、溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン126重量部をメタノール100重量部に溶解した後、蒸留水15重量部、1N-塩酸6.1重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水/イソプロパノール混合液(重量比:50/50)200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表2の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのOPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにバーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表2に併せて示す。

【0081】<実施例8>重合度1700のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率3モル%)100重量部をメタノール100重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン4.36重量部及び少量の蒸留水を加

え、これを攪拌しながら、5%水酸化カリウム/メタノール溶液を64重量部加えて水分率0.09重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を追込み、5.1重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返して、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.2重量%、残存酢酸カリウム量0.5重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン156重量部をメタノール100重量部に溶解した後、蒸留水26重量部、1N-硝酸10.2重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で5時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)水溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表2の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのOPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにバーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表2に併せて示す。

【0082】<実施例9>重合度550のポリプロピオン酸ビニル100重量部をメタノール150重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン3.8重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を50重量部加えて水分率0.09重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を追込み、4.4重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返して、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、ポリプロピオン酸ビニル中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.9重量%、残存プロピオン酸ナトリウム量0.6重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン1

08重量部をメタノール100重量部に溶解した後、蒸留水16重量部、1N-塩酸7.1重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水150重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)水溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表2の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのOPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにバーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表2に併せて示す。

【0083】<実施例10>ビニルトリエトキシシランを0.5重量%共重合させた重合度550の変性酢酸ビニル共重合体100重量部をメタノール150重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン3.6重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、10%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を23重量部加えて水分率0.09重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を追込み、5.1重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返して、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、変性酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.9重量%、残存酢酸ナトリウムの存在量0.6重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.0モル(Si原子2.0モルの内、ビニルトリエトキシシラン由来のSi原子が0.5モル)であるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン55重量部をメタノール100重量部に溶解した後、蒸留水6.4重量部、1N-塩酸2.6重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水150重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)水溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表2の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのOPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにバーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重

合体組成物 (II) / OPE T (2 μ m / 12 μ m) 積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表2に併せて示す。

【0084】<実施例11>実施例2で得られた混合溶液について、さらに1N-塩酸10重量部を添加して混合溶液中の酸性度を上げた以外は、実施例2と同じくして貯蔵安定性、ガスバリア性について評価した結果を表2に示した。

【0085】<実施例12>厚み12 μ mのOPE T上に乾燥後の厚みが2 μ mになるようにコーティングする代わりに、乾燥後の厚みが100 μ mになるようにポリテトラフルオロエチレン(デュポン製「テフロン」)製の容器に流し込み、乾燥、熱処理後はポリテトラフルオロエチレン製の容器から剥がしとった以外は実施例2と同様にして無色透明で外観良好な単層フィルム状ビニルアルコール系重合体組成物 (II) を調製した。その際の貯蔵安定性、ガスバリア性について評価した結果を表2に示す。

【0086】<実施例13>メタノールをメタノール/蒸留水混合液に変更して反応系の水分率を5重量%に変更した以外は実施例2と同様にして調製した反応液及び無色透明で外観良好なビニルアルコール系重合体組成物 (II) について、貯蔵安定性及びガスバリア性を評価した。結果を表2に示す。また、上記実施例1〜13における反応物組成及び反応条件を表1にまとめて示す。

【0087】<実施例14>重合度300のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン反応率8モル%)100重量部をメタノール120重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン4.3重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を6.7重量部加えて水分率0.5重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉碎し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を追込み、6.0重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返し、65℃で2時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.5モル%、残存酢酸ナトリウム量0.5重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物 (I) を得た。このビニルアルコール系重合体組成物 (I) を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン12.9重量部をメタノール90重量部に溶解した後、蒸留水21重量部、1N-塩酸8.5重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物 (I) 水溶液に攪拌

下添加した。滴下後、1N-塩酸でpHを約3に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表4の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12 μ mのOPE Tに乾燥後の厚みが2 μ mになるようにパーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物 (II) / OPE T (2 μ m / 12 μ m) 積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表4に併せて示す。

【0088】<実施例15>重合度500のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン反応率8モル%)100重量部をメタノール120重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン4.3重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を6.7重量部加えて水分率1重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉碎し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を追込み、6.0重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返し、65℃で2時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.8モル%、残存酢酸ナトリウム量0.2重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物 (I) を得た。このビニルアルコール系重合体組成物 (I) を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン12.9重量部をメタノール90重量部に溶解した後、蒸留水21重量部、1N-塩酸8.5重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物 (I) 水溶液に攪拌下添加した。滴下後、1N-塩酸でpHを約3に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表4の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12 μ mのOPE Tに乾燥後の厚みが2 μ mになるようにパーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物 (II) / OPE T (2 μ m / 12 μ m) 積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表4に併せて示す。

【0089】<実施例16>重合度500のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン反応率8モル%)100重量部をメタノール120重量部に溶解した後に、テ

ラメトキシシラン４．３重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、４％水酸化ナトリウム／メタノール溶液を６７重量部加えて水分率２重量％の反応液を調製し、４０℃で１０分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し１５００重量部のメタノール中で６０℃で４時間反応を追込み、６．０重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、１０００重量部のメタノールで洗浄を３回繰り返す、６５℃で２４時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率１．３モル％、残存酢酸ナトリウム量０．２重量％、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基１００モルに対しＳ１原子が２．５モルであるビニルアルコール系重合体組成物（Ⅰ）を得た。このビニルアルコール系重合体組成物（Ⅰ）を固形分濃度１０重量％となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン８４．５重量部をメタノール８４．５重量部に溶解した後、蒸留水１９．９重量部、１Ｎ－塩酸２．８重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら４０℃で１時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水２００重量部で希釈した後、速やかに上記１０重量％ビニルアルコール系重合体組成物（Ⅰ）水溶液に攪拌下添加した。滴下後、１Ｎ－塩酸でｐＨを約３に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表４の記載通りであった。さらに、２５℃で１日間静置した該混合溶液及び４０℃で１０日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み１２μｍのＯＰＥＴに乾燥後の厚みが２μｍになるようにパーコーターによりコートし、８０℃で５分間乾燥した後さらに１６０℃で５分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物（Ⅱ）／ＯＰＥＴ（２μｍ／１２μｍ）積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表４に併せて示す。

【００９０】＜実施例１７＞重合度５００のエチレン酢酸ビニル共重合体（エチレン変性率８モル％）１００重量部をメタノール１２０重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン８．６重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、４％水酸化ナトリウム／メタノール溶液を６７重量部加えて水分率４重量％の反応液を調製し、４０℃で１０分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し１５００重量部のメタノール中で６０℃で４時間反応を追込み、６．０重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、１０００重量部のメタノールで洗浄を３回繰り返す、６５℃で２４時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率１．９モル％、残存酢酸ナトリウム量０．２重量％、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基１００モルに対しＳ１原子が５．０モルであるビニルアルコール系重合体組成物（Ⅰ）を得た。このビニル

アルコール系重合体組成物（Ⅰ）を固形分濃度１０重量％となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン８０．３重量部をメタノール８０．３重量部に溶解した後、蒸留水１９．０重量部、１Ｎ－塩酸２．６重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら４０℃で１時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水２００重量部で希釈した後、速やかに上記１０重量％ビニルアルコール系重合体組成物（Ⅰ）水溶液に攪拌下添加した。滴下後、１Ｎ－塩酸でｐＨを約３に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表４の記載通りであった。さらに、２５℃で１日間静置した該混合溶液及び４０℃で１０日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み１２μｍのＯＰＥＴに乾燥後の厚みが２μｍになるようにパーコーターによりコートし、８０℃で５分間乾燥した後さらに１６０℃で５分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物（Ⅱ）／ＯＰＥＴ（２μｍ／１２μｍ）積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表４に併せて示す。

【００９１】＜実施例１８＞重合度５００のエチレン酢酸ビニル共重合体（エチレン変性率８モル％）１００重量部をメタノール１２０重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン４．３重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、４％水酸化ナトリウム／メタノール溶液を６７重量部加えて水分率０．５重量％の反応液を調製し、４０℃で１０分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し１５００重量部のメタノール中で６０℃で４時間反応を追込み、６．０重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、１０００重量部のメタノールで洗浄を３回繰り返す、６５℃で２４時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率０．６モル％、残存酢酸ナトリウム量０．４重量％、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基１００モルに対しＳ１原子が２．５モルであるビニルアルコール系重合体組成物（Ⅰ）を得た。このビニルアルコール系重合体組成物（Ⅰ）を固形分濃度１０重量％となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン１２９重量部をメタノール９０重量部に溶解した後、蒸留水２１重量部、１Ｎ－塩酸８．５重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら４０℃で１時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水２００重量部で希釈した後、速やかに上記１０重量％ビニルアルコール系重合体組成物（Ⅰ）水溶液に攪拌下添加した。その後直ちに、ポリアクリル酸（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.製、平均分子量２５，０００）の１０重量％水溶液２００重量部を攪拌下添加した。滴下後、１Ｎ－塩酸でｐＨを約３に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表４の記載通りであった。さらに、２５℃で１日間静置した該混合溶液及び４

0℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12 μm のOPETに乾燥後の厚みが2 μm になるようにバーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後さらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2 μm /12 μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表4に併せて示す。

【0092】<実施例19>重合度500のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率8モル%)100重量部をメタノール120重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン4.3重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を67重量部加えて水分率0.5重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を迫込み、6.0重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返し、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.6モル%、残存酢酸ナトリウム量0.4重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン129重量部をメタノール90重量部に溶解した後、蒸留水21重量部、1N-塩酸8.5重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)水溶液に攪拌下添加した。その後直ちに、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル交互共重合体(ISP社製Gantrez AN119)の10重量%水溶液200重量部を攪拌下添加した。滴下後、1N-塩酸でpHを約3に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表4の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12 μm のOPETに乾燥後の厚みが2 μm になるようにバーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後さらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2 μm /12 μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表4に併せて示す。

【0093】<実施例20>重合度500のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率8モル%)100重量部をメタノール120重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン4.3重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を67重量部加えて水分率0.5重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を迫込み、6.0重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返し、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.6モル%、残存酢酸ナトリウム量0.4重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するア

ラメトキシシラン4.3重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を67重量部加えて水分率0.5重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を迫込み、6.0重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返し、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.6モル%、残存酢酸ナトリウム量0.5重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン129重量部をメタノール90重量部に溶解した後、蒸留水21重量部、1N-塩酸8.5重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)水溶液に攪拌下添加した。その後直ちに、合成マイカ(コアケミカル株式会社製ソフマPM-100)の10重量%水溶液20重量部を攪拌下添加した。滴下後、1N-塩酸でpHを約3に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表4の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12 μm のOPETに乾燥後の厚みが2 μm になるようにバーコーターによりコートし、80℃で5分間乾燥した後さらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2 μm /12 μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表4に併せて示す。

【0094】<実施例21>重合度500のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率8モル%)100重量部をメタノール120重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン4.3重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を67重量部加えて水分率0.5重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を迫込み、6.0重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返し、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.6モル%、残存酢酸ナトリウム量0.4重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するア

シル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン129重量部をメタノール90重量部に溶解した後、蒸留水21重量部、1N-塩酸8.5重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)水溶液に攪拌下添加した。その後直ちに、合成マイカ(コーテックスカル株式会社製ソマシフME-100)の10重量%水溶液100重量部を攪拌下添加した。滴下後、1N-塩酸でpHを約3に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表4の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのOPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにパーコートによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表4に併せて示す。

【0095】<実施例22>重合度500のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率8モル%)100重量部をメタノール120重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン4.3重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を67重量部加えて水分率0.5重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉碎し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を追込み、6.0重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返し、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.6モル%、残存酢酸ナトリウム量0.4重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン10.5重量部をメタノール10.5重量部に溶解した後、蒸留水2.5重量部、1N-塩酸0.07重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら40℃で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)

水溶液に攪拌下添加した。滴下後、1N-塩酸でpHを約3に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表4の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのOPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにパーコートによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表4に併せて示す。

【0096】<実施例23>重合度500のエチレン-酢酸ビニル共重合体(エチレン変性率8モル%)100重量部をメタノール120重量部に溶解した後に、テトラメトキシシラン4.3重量部及び少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%水酸化ナトリウム/メタノール溶液を67重量部加えて水分率0.5重量%の反応液を調製し、40℃で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉碎し1500重量部のメタノール中で60℃で4時間反応を追込み、6.0重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返し、65℃で24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率0.6モル%、残存酢酸ナトリウム量0.5重量%、カルボン酸ビニル単位に由来するアシル基100モルに対しSi原子が2.5モルであるビニルアルコール系重合体組成物(I)を得た。このビニルアルコール系重合体組成物(I)を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン129重量部をメタノール90重量部に溶解した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物(I)水溶液に攪拌下添加した。滴下後、1N-塩酸でpHを約3に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表4の記載通りであった。さらに、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み12μmのOPETに乾燥後の厚みが2μmになるようにパーコートによりコートし、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表4に併せて示す。また、上記実施例14~23における反応物組成及び反応条件を表3にまとめて示す。

【0097】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
金属/加シド系 成分 (I) (10^{-2} モル)	TMOS 2.5	TMOS 2.5	TMOS 5.0	TMOS 0.5	TMOS 15	TMOS 2.5	TPOA 1.0	TMOS 2.5	TMOS 2.5	TMOS 1.5	TMOS 2.5	TMOS 2.5	TMOS 2.5
重合度	1700	500	500	600	1700	550	1700	1700	550	550	500	500	500
エチレン炭化量 (モル%)	0	8	32	5	0	8	44	3	0	0	8	8	8
水分率 (重量%)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	5
けん化反応後の アシル基残存率 (モル%)	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.9	0.9	0.5	0.5	0.5
加シド成分含有量 (重量%)	0.5	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.5	0.4	0.4	0.4
溶液 (C) の pH	3.2	3.2	2.8	3.2	3.0	4.5	3.2	3.2	3.2	5.0	2.0	3.2	3.1
層状粘土化合物 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
媒溶剤 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
金属/加シド系成分 (10^{-2} モル)	85	87	64	86	83	29	83	105	73	28	87	87	87
金属/加シド (II) / (I) (モル比)	28	30	12	150	3.9	9.3	89	36	28	21	30	30	30
有機成分除去後重量 (重量%)	50	50	40	50	50	25	45	55	50	31	50	50	50

【0098】

【表2】

【0099】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
耐熱安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
25℃*1日	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
25℃*10日	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
50℃*10日	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
50℃*30日	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
外観評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
コート基付フィルム	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	-	OPET
20℃*93%RH	0.05	0.08	0.09	0.07	0.01	0.20	0.10	0.01	0.09	0.14	0.04	0.09	0.08
性能値	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
耐屈曲性	3/100	7/100	7/100	6/100	3/100	3/100	6/100	7/100	7/100	7/100	7/100	7/100	7/100

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
金属成分系 成分 (I) ($\times 10^{-2}$ モル)	1.4	1.6	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3		
重合度	TMOS 2.5	TMOS 2.5	TMOS 2.5	TMOS 5.0	TMOS 2.5	TMOS 2.5	TMOS 2.5	TMOS 2.5	TMOS 2.5	TMOS 2.5		
エチレン変性量 (モル%)	300	500	500	500	500	500	500	500	500	500		
水分率 (重量%)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8		
けん化反応後の アシル基残存率 (モル%)	0.5	1	2	4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
3MR 吸出含有量 (重量%)	0.5	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5		
溶液 (C) の pH	3.1	3.0	3.0	3.2	2.8	3.0	3.0	3.2	3.1	3.1		
層状粘土化合物 (重量部)	—	—	—	—	—	—	2	10	—	—		
母体 (重量部)	—	—	—	—	20	20	—	—	—	—		
総金属成分系成分 ($\times 10^{-2}$ モル)	88	88	58	58	88	88	88	88	9.7	88		
金属成分 (II) / (I) (モル比)	30	30	20	9.5	30	30	30	30	2.4	30		
有機成分除去後重量 (重量%)	50	50	40	40	42	42	51	55	10	50		

【0100】

【表4】

	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
50℃ * 10日	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
50℃ * 30日	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
外観評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
コート基材フィルム	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET	OPET
20℃ * 95%RH	0.12	0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.32	0.05
バリア性	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
耐屈曲性	14/100	7/100	5/100	5/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	7/100

【0101】なお、表1及び表3中における第一工程の項目における「金属アルコキシド系成分(Ⅰ)」とは、第一工程におけるカルボン酸ビニル系重合体のけん化反応に際して使用した金属アルコキシド系成分(Ⅰ)の量を、使用したカルボン酸ビニル系重合体のカルボン酸ビニル単位に由来するアル基100モルに対する、該金属アルコキシド系成分(Ⅰ)中の金属原子のモル数で表したものであり、「水分率」とは、該反応系内の水分含有率を重量%で表したものであり、「けん化反応後のシリル基残存率」とは、該けん化反応で得られたビニルアルコール系組成物(Ⅰ)中のビニルアルコール系重合体におけるシリル基の残存量を、使用したカルボン酸ビニル系重合体のシリル基を基準として算出される

(モル%)で表したものであり、「カルボン酸塩含有量」とは該けん化反応により副生したカルボン酸系化合物のうちカルボン酸塩の存在量を、けん化反応後に溶媒を除去して得られたビニルアルコール系重合体組成物

(I)中の重重合割合(重量%)で表したものである。また、表1及び表3中における「総塩基アルコキシド系成分」とは金属アルコキシド系成分の総使用量のモル数であり、「金属アルコキシド(II)/(I)」とは金属アルコキシド成分(II)中の金属原子と金属アルコキシド系成分(I)中の金属原子とのモル数比であり、「有機成分除去後重量」とはビニルアルコール系組成物(I)の有機成分を熱分解除去した後の重量を、ビニルアルコール系組成物(II)の真空乾燥後の重量に対する重量割合(重量%)で表したものである。さらに、表2及び表4中における貯蔵安定性の項目において、「25℃*10日」の欄は、温度25℃で10日間静置した後の溶液粘度の評価を表したものであり、「25℃*10日」の欄は、温度25℃で10日間静置した後の溶液粘度の評価を表したものであり、「50℃*10日」の欄は、温度50℃で10日間静置した後の溶液粘度の評価を表したものであり、「50℃*30日」の欄は、温度50℃で30日間静置した後の溶液粘度の評価を表したものである。「コート基材フィルム」とは、積層体の製造に際して使用した基材フィルムの材質を表したものである。さらに、ガスバリア性の項目において、「20℃*95%RH」とは、温度20℃、湿度95%RHの条件下における酸素透過量を「cc・20μm/m²・24hr・atm」の単位で表したものである。

【0102】＜比較例1＞エチレン・ビニルアルコール共重合体（エチレン変性率32重量%・けん化度99.8重量%・酢酸ナトリウム含有率0.2重量%）を固形分濃度10重量%となるように蒸留水/イソプロパノール混合液（重量比50/50）に溶解し、該溶液について貯蔵安定性を評価した。その結果を表6に示す。又、該溶液を25℃で1日間静置及び40℃で10日間静置したものについてそれぞれ厚み1.2 μm のOPETに乾燥後の厚みが2 μm になるようにバキューターにより乾燥し、80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施し、無色透明で観良好な膜態を有するエチレン・ビニルアルコール共重合体/OPET（2 μm /12 μm ）積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表6に併せて示す。

【0103】＜比較例2＞重合度1700のポリ酢酸ビニル18.5重量部をメタノール200重量部に溶解した後、テトラメトキシシラン1.26重量部、少量の蒸留水及び1*N*-塩酸1.0重量部を加えて水分率0.7重量%の反応液とし、ゾルを調製した。その一部を取出し、貯蔵安定性について評価した結果を表6に示す。次に、25℃で1日間静置した該混合溶液及び40℃で1

0日間静置した該混合溶液を、平底のポリテトラフルオロエチレン（デュポン製「テフロン」）製容器に乾燥後の厚みが $2\mu\text{m}$ になるように注ぎ込み、容器の上部開放部分をポリ塩化ビニリデンフィルム（旭化成工業製「サランラップ」）で被覆し、それぞれさらに 60°C で4時間反応を行った。その後、被覆フィルム面積基準で開孔率1%になるように被覆フィルムに針で穴を開けて、60%さらに8時間反応を続け、ビニルアルコール系重合体組成物からなる無色透明ではあるが表面付近にブツを有する単層フィルムを得た。該ビニルアルコール系重合体組成物におけるポリ酢酸ビニル中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率は5モル%、残存カルボン酸塩量は0%であった。得られた単層フィルムのガスバリア性について評価した結果を表6に併せて示す。

【0104】<比較例3>ビニルトリメトキシシランを0.5モル%共重合させた重合度550、けん化度99.0モル%、残存カルボン酸塩量0%の変性ポリビニルアルコール100重量部を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解した。次にテトラエトキシシラン232重量部をエタノール300重量部に溶解した後、蒸留水28重量部、1N-塩酸11.1重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 40°C で1時間反応を行った。得られたゾルを上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物水溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表6の記載通りであった。さらに、 25°C で1日間静置した該混合溶液及び 40°C で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み $1.2\mu\text{m}$ のPETフィルムに乾燥後の厚みが $2\mu\text{m}$ になるようにパーコーターによりコートし、 80°C で5分間乾燥した後さらに 160°C で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物/OPET ($2\mu\text{m}/1.2\mu\text{m}$) 積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表6に併せて示す。

【0105】<比較例4>重合度550、けん化度99.0モル%、残存酢酸ナトリウム量0.5重量%のポリビニルアルコール100重量部をジメチルアセトアミド900重量部に溶解して、10重量%溶液を調製した。この溶液に、トリエトキシシラン3.3重量部及びピリジン0.5重量部を添加し、室温で3時間攪拌、反応させ、アセトン中で再沈殿させてシル基1モル%変性のポリビニルアルコールを得た。得られた変性ポリビニルアルコールを蒸留水/メタノール混合液（重量比：50/50）に溶解し、溶液を調製した。次にテトラエトキシシラン232重量部をエタノール300重量部に溶解した後、蒸留水28重量部、1N-塩酸11.1重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 40°C で1時間反応を行った。得られたゾルを上記1

0重量%ビニルアルコール系重合体組成物溶液に攪拌下添加した。該混合溶液の貯蔵安定性については表6の記載通りであった。さらに、 25°C で1日間静置した該混合溶液及び 40°C で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み $1.2\mu\text{m}$ のPETに乾燥後の厚みが $2\mu\text{m}$ になるようにパーコーターによりコートし、 80°C で5分間乾燥した後さらに 160°C で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物/OPET ($2\mu\text{m}/1.2\mu\text{m}$) 積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表6に併せて示す。

【0106】<比較例5>重合度500のエチレン-酢酸ビニル共重合体（エチレン変性率8モル%）100重量部をメタノール120重量部に溶解した後、少量の蒸留水を加え、これを攪拌しながら、4%酸化ナトリウム/メタノール溶液を67重量部加えて水分率0.09重量%の反応液を調製し、 40°C で10分間反応を行いゲル状物を得た。次に、得られたゲルを粉砕し1500重量部のメタノール中で 60°C で4時間反応を迫らね、6.0重量部の酢酸メチルを添加し反応系を中和した後、1000重量部のメタノールで洗浄を3回繰り返した。65°Cで24時間真空乾燥することにより溶媒を除去し、エチレン-酢酸ビニル共重合体中のカルボン酸ビニル単位に由来するアシル基の残存率1モル%、残存酢酸ナトリウム量0.5重量%のビニルアルコール系重合体組成物を得た。このビニルアルコール系重合体組成物を固形分濃度10重量%となるように蒸留水に溶解し、その水溶液を調製した。次にテトラメトキシシラン129重量部をメタノール90重量部に溶解した後、蒸留水21重量部、1N-塩酸8.5重量部を加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 40°C で1時間反応を行った。得られたゾルを蒸留水200重量部で希釈した後、速やかに上記10重量%ビニルアルコール系重合体組成物水溶液に攪拌下添加した。滴下後、1N-塩酸でpHを約3に調整した。該混合溶液の貯蔵安定性については表6の記載通りであった。さらに、 25°C で1日間静置した該混合溶液及び 40°C で10日間静置した該混合溶液をそれぞれ厚み $1.2\mu\text{m}$ のPETに乾燥後の厚みが $2\mu\text{m}$ になるようにパーコーターによりコートし、 80°C で5分間乾燥した後さらに 160°C で5分間熱処理を施し、無色透明で外観良好な塗膜を有するエチレン-ビニルアルコール系重合体組成物/OPET ($2\mu\text{m}/1.2\mu\text{m}$) 積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表6に併せて示す。また、上記比較例1~5における反応物組成及び反応条件を表5にまとめて示す。

【0107】

【表5】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
第一工程	金属アルコキシド系成分 (I) ($\times 10^{-2}$ モル)	—	TMOS 3.9	—	—	—
	重合度	—	1700	—	—	500
	エチレン変性量 (モル%)	—	0	—	—	8
	水分率 (重量%)	—	0.7	—	—	0.09
	けん化反応後の アシル基残存率 (モル%)	—	—	—	—	1
	カルボン酸塩含有量 (重量%)	—	0	—	—	0.5
	溶液 (C) の pH	—	—	—	—	3.0
	層状結晶化合物 (重量部)	—	—	—	—	—
	架橋剤 (重量部)	—	—	—	—	—
	総金属アルコキシド系成分 ($\times 10^{-2}$ モル)	—	3.9	50	50	85.4
	有機成分除去後重量 (重量%)	0	5	40	41	50

【0108】

【表6】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
貯蔵安定性	25℃ * 1日	◎	○	○	○	◎
	25℃ * 10日	◎	×	×	×	◎
	50℃ * 10日	◎	×	×	×	○
	50℃ * 30日	◎	×	×	×	○
	外観評価	○	×	○	○	×
	コート基材フィルム	OPET	—	OPET	OPET	OPET
バリア性	20℃ * 95% RH	10	1.2	2.2	2.8	1.5
	性能値	0/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	耐屈曲性	0/100	0/100	1/100	13/100	93/100

【0109】なお、上記表5及び表6中における「金属アルコキシド系成分 (I)」、「水分率」、「けん化反応後のアシル基残存率」、「カルボン酸塩含有量」、「総金属アルコキシド系成分」、「25℃ * 1日」、「25℃ * 10日」、「50℃ * 10日」、「50℃ * 30日」、「コート基材フィルム」、「20℃ * 95% RH」については、上記表1〜4で説明した通りである。また、「有機成分除去後重量」とは、単層フィルム状組成物又は積層体の製造に使用するビニルアルコール系重合体組成物について、該ビニルアルコール系組成物の有機成分を熱分解除去した後の重量を、該ビニルアルコール系組成物の真空乾燥後の重量に対する重量割合 (重量%) で表したものである。

【0110】＜実施例24＞25℃で1日間静置した後、又は40℃で10日間静置した後に、OPETの代わりに、延伸Ny6フィルム (以下、「ONy6」と略記することがある) にコートした以外は実施例1と同様にして無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物 (II) / ONy6 (2 μ m / 20 μ m) 積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表7に示す。

【0111】＜実施例25＞25℃で1日間静置した後、又は40℃で10日間静置した後に、OPETにコートして80℃で5分間乾燥した後にさらに160℃で5分間熱処理を施す代わりに、無延伸PPフィルム (以下、「CPP」と略記することがある) にコートし80

℃で5分間乾燥した後に、低圧水銀灯による紫外線照射条件下で5分間熱処理を施す(80℃)以外は実施例2と同様にして無色透明で外観良好な塗膜を有するビニルアルコール系重合体組成物(II)/CPP(2μm/60μm)積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表7に示す。

【0112】<実施例26>実施例2で得られたビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)の積層体にCPPをドライラミネートしCPP/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(60μm/2μm/12μm)の積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表7に示す。

【0113】<実施例27>実施例2で得られたビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)の積層体にPEフィルム及び紙(クラフト紙:200g/m²)をドライラミネートしPE/紙/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET/PE(20μm/100μm/2μm/12μm/20μm)の積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表7に示す。

【0114】<実施例28>実施例12で得られたビニルアルコール系重合体組成物(II)の単層フィルムにCPPをドライラミネートし、CPP/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/CPP(60μm/100μm

/60μm)の積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表7に示す。

【0115】<実施例29>実施例2で得られたビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)の積層体にONY6、CPPをドライラミネートしOPET/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/ONY6/CPP(12μm/2μm/20μm/60μm)の積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表7に示す。

【0116】<実施例30>実施例24で得られたビニルアルコール系重合体組成物(II)/ONY6(2μm/20μm)の積層体にCPPをドライラミネートしONY6/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/CPP(20μm/2μm/60μm)の積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表7に示す。

【0117】<実施例31>実施例2で得られたビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET(2μm/12μm)の積層体にONY6、CPPをドライラミネートしONY6/ビニルアルコール系重合体組成物(II)/OPET/CPP(20μm/2μm/12μm/60μm)の積層体を得た。得られた積層体のガスバリア性について評価した結果を表7に示す。

【0118】

【表7】

実施例	重合体組成物 (II)	積層構成	ガスバリア性 20℃*95%RH	性能斑	ガスバリア性 屈曲性
実施例 24	実施例 1	組成物 (II) */ONY 6 (2/20)	0.06	0/10	0/100
実施例 25	実施例 2	組成物 (II) */CPP (2/60)	0.06	0/10	0/100
実施例 26	実施例 2	CPP/組成物 (II) */OPET (60/2/12)	<0.01	0/10	0/100
実施例 27	実施例 2	PE/低/組成物 (II) */OPET/PE (20/100/2/12/20)	<0.01	0/10	0/100
実施例 28	実施例 1, 2	CPP/組成物 (II) * (キャスト膜) /CPP (60/100/60)	<0.01	0/10	0/100
実施例 29	実施例 2	OPET/組成物 (II) */ONY 6/CPP (12/2/20/60)	<0.01	0/10	0/100
実施例 30	実施例 2, 4	ONY 6/組成物 (II) */CPP (20/2/60)	<0.01	0/10	0/100
実施例 31	実施例 2	ONY 6/組成物 (II) */OPET/CPP (20/2/12/60)	<0.01	0/10	0/100

組成物 (II) *: ビニルアルコール系重合体組成物 (II)

【0119】なお、上記表7中における「20℃*95%RH」については、上記表2で説明した通りである。また「ビニルアルコール系重合体組成物 (II)」とは、積層体を構成するビニルアルコール系重合体組成物 (I) がどの実施例で調製されたものかを表したものであり、「積層構成」とは、積層体を構成する基質及びその厚み (単位: μm) を表したものである。

【0120】上記表1~7に示された結果によると、実施例1~23で得られた本発明に従うビニルアルコール系重合体組成物の反応溶液は、良好な貯蔵安定性を有しているのみならず、コーティング剤として基材に塗布した際の塗膜の外観が良好であることがわかる。さらに、得られた塗膜は優れたガスバリア性を有しており、特に

高温条件でのガスバリア性に優れ、貯蔵により発生し得る性能斑が少なく、屈曲条件に晒された後もガスバリア性の低下が少ないことがわかる。また、実施例24~31で得られた本発明に従う積層体も、優れたガスバリア性を有するのみならず、貯蔵により発生し得る性能斑が少なく、屈曲条件に晒された後もガスバリア性の低下が少ないことがわかる。

【0121】これに対し、本発明に従うカルボン酸ビニル系重合体の付加反応及び反応系への金属アルコキシド成分の添加方法と比較して、金属アルコキシド成分を用いない点において本発明とは相違する比較例1、第一工程にのみ金属アルコキシド成分を添加する点において本発明とは相違する比較例2、第一工程で金属ア

ルコキシド系成分を添加する代わりに、シリル変性されたポリビニルアルコールを使用する点において本発明とは相違する比較例3、第一工程で金属アルコキシド系成分を添加する代わりに、ポリビニルアルコールをクロロシラン系化合物でシリル変性する点において本発明とは相違する比較例4、第二工程にのみ金属アルコキシドを添加する点において本発明とは相違する比較例5では、優れた貯蔵安定性とガスバリア性を両立できないことがわかる。

【0122】

【発明の効果】本発明の製造法により得られるビニルアルコール系重合体組成物は、ビニルアルコール系重合体に不足していた高温条件下でのガスバリア性が改善されるのみならず、ビニルアルコール系重合体組成物に不足していた性能並びに耐屈曲性並びに溶液状態での貯蔵安定性が改善され、食品、医薬、医療器材、機械部品、衣料等の包装材料として有効に使用され、その中でも高温条件下でのガスバリア性が要求されるような食品包装用途に特に有効に使用される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	FI	(参考)
C 0 9 D	129/04	C 0 9 D	129/04
	183/00		183/00
	185/00		185/00
(72) 発明者	竹田 佳樹 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内	(72) 発明者	川上 直樹 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ レ内
(72) 発明者	古宮 行淳 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内	(72) 発明者	伊藤 周徳 大阪府堺市大浜北町3丁目9番地7号大浜 住宅2号
(72) 発明者	金尾 修一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ レ内	Fターム(参考)	4J002 BE021 EC076 EX036 FD206 GF00 GG00 4J038 CE021 DL022 DL032 DM022 LA02 MA09 MA12 MA14 NA08 4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AD02P AD03Q AE03Q AE04Q AE06Q AG01P AG04P AP16Q BA03H HA09 HA55 HA61 HB39 HC12 HC78 HD04 HD07 HE05 HE08 HE13 JA01 JA59
(72) 発明者	高田 重喜 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ レ内		